

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
KEEMIA INSTITUUT
Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Liisa Õunmaa
**REOVEE SÜVAANALÜÜS JA PARAMEETRITE MÄÄRAMINE
MODELLEERIMISEKS**
Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: dots Taavo Tenno
Aimar Kivirüüt

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2018

Infoleht

Käesolevas bakalaureusetöös analüüsi kolme erineva päritoluga reovett: olme, piimatööstusest ja rasketööstusest, eesmärgiga jaotada nende sissevoolus leiduvad süsiniku- ja lämmastikühend biolagundatavuse ja osakeste suuruse põhjal erinevateks fraktsioonideks.

Autor kirjeldab reovee omadusi ja erinevatest etappidest koosnevat reoveepuhastuseprotsessi. Töös on antud ülevaade matemaatilisest modelleerimisest ja näitena kirjeldatud laialt levinud aktiivmudaprotsessi mudelit ASM. On tutvustatud töös kasutatud reovee fraktsioneerimist tuues välja selle olulisuse.

Töö tulemusena leiti mõõdetud parameetrite kaudu sissevoolus leiduvate süsiniku- ja lämmastikühendite fraktsioonid, et tuua esile reovete erinevused ja arutleda nende põhjuste üle. Saadud tulemused sisestati modelleerimistarkvarasse SUMO, et tuua välja suurimad erinevused antud reovete käitlemiseks vajalike tingimuste vahel ning võrrelda neid standardparameetrite tulemustega. Mõõdetud fraktsioone kasutati programmi täiendamiseks.

Märksõnad: *reovesi, reoveepuhastus, modelleerimine, SUMO, sissevoolu fraktsioneerimine, süsinikühendid, lämmastikühendid, aktiivmudaprotsess.*

Töö teadusala CERCS kood: T270 keskkonnatehnoloogia ja reostuskontroll

Abstract

In this paper three wastewaters originating from different sources: domestic, dairy industry and heavy industry were analyzed with an aim to partition their influents based on carbonaceous and nitrogenous material present in the wastewater.

Author describes the characteristics of wastewater and the phases of its treatment process. An overview of mathematical modelling is given with an example of a widely used activated sludge model ASM. Wastewater fractioning based on the material's biodegradability and particle size is being defined while explaining the necessity of it.

Using the measured values a division of carbonaceous and nitrogenous material in influent was established in order to bring out the differences between three wastewaters and discuss the reasons behind this variation. Results were entered in a wastewater process simulator called SUMO to highlight the biggest differences between needed treatment conditions for given wastewaters and to compare them with the results using standard parameters. Obtained fractions were used to modify the program.

Keywords: *wastewater, wastewater treatment, modelling, SUMO, wastewater fractioning, carbonaceous compounds, nitrogenous compounds, activated sludge process.*

CERCS code: T270 Environmental technology and pollution control

Sisukord

Infoleht.....	2
Abstract.....	3
Sissejuhatus	6
1. Kirjanduse ülevaade	7
1.1 Reovee omadused	7
1.2 Reoveepuhastus	8
1.2.1 Parameetrid	10
1.3 Matemaatiline modelleerimine	11
1.3.1 Mudeli kokkupanek ja kalibratsioon	11
1.3.2 Aktiivmuda protsessi mudeldamine	11
1.3.2.1 <i>Activated Sludge Model (ASM)</i>	12
1.4 Reovee sissevoolu jagamine fraktsioonideks	13
1.4.1 Orgaaniline materjal	13
1.4.2 Lämmastikuühendid	16
2. Eksperimentaalne osa	17
2.1 Katse kirjeldus	17
2.2 Metoodika.....	17
2.3 Fraktsioonide arvutuslik leidmine	18
2.3.1 Süsinikuühendid	18
2.3.2 Lämmastikuühendid	20
2.4 Tulemused ja arutelu	22
2.4.1 Sissevoolu süsinikuühendite jaotumine KHT põhjal.....	23
2.4.2 Sissevoolu lämmastikuühendite jaotumine TN põhjal	25
2.4.3 Modelleerimine.....	27

Kokkuvõte	32
Summary.....	33
Kasutatud kirjandus	34
Lihtlitsents	36

Sissejuhatus

Reovesi on tarbija poolt kasutuses olnud vesi, mis koos vihma-, pinna- ja põhjaveega liigub edasiseks puhastuseks reoveepuhastusjaama. Olenevalt reovee päritolust saab seda liigitada olme- ja tööstusreoveeks, mis oma koostiselt võivad üksteisest erineda suurtes piirides (Metcalf & Eddy 2003).

Puhastamata reovesi sisaldab endas rohkelt patogeenseid mikroorganisme, orgaanilisi toitaineid ja ka inimtervisele ohtlikke ühendeid. Seetõttu on tekkiva reovee kohene ja tõhus puhastamine hädavajalik tagamaks nii inimese kui ka looduskeskkonna heaolu. Reoveepuhastus seob endas nii tehnilise kui ka teadusliku aspekti ja kasutatavaid puhastussüsteeme on mitmeid (Metcalf & Eddy 2003).

Minimeerimaks hälbeid puhastusjaama töös, tuleb sissevoolava reovee hulga ja koostisega arvestada juba jaama planeerides (Eckenfelder ja Musterman 1995). Kaasaegse puhastustehnoloogia kasutamine reoveepuhastusjaamas on endaga kaasa toonud vajaduse iseloomustada töödeldavat reovett rohkem kui vaid mõne üldkasutatava parameetriga (BHT₅, KHT, N, P jms.). Üheks suurimaks edasiminekuks on sissevoolu (reoveepuhastisse sisenev reovesi) KHT jagamine fraktsioonidesse nii molekulide suuruse kui biolagundatavuse põhjal. Sel viisil fraktsioneerimine annab meile parema ülevaate reovee koostisest, kuid eelkõige võimaldab tuvastada nii halvasti kui hästi biolagundatavate reoainete kogused (Sadecka, *et al.* 2013).

Reovee fraktsioonide leidmiseks ei eksisteeri ühte kindlat meetodit (Wu, *et al.* 2014) ja tihti võib süvaanalüüs osutuda liiga keerukaks ja ajamahukaks, mistõttu loodetakse reoveepuhastuse modelleerimiseks kasutatavale tarkvarale, mis prognoosib fraktsioonid sisseehitatud valemeid kasutades.

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks on fraktsioneerida reovees sisalduvad süsiniku- ja lämmastikuühendid kasutades otsestel mõõtmisel saadud andmeid, et võrrelda tulemusi kasutatava standardi ja tarkvara parameetritega. Töö käigus leitud fraktsioonide abil täiendakase kasutatud modelleerimistarkvara. Analüüsiti kolme erineva päritoluga reovett: olme, piimatööstusest ja rasketööstusest.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Reovee omadused

Vältimaks kahju inimestele ja looduskeskkonnale, tuleb saastunud vesi puhastada, mis omakorda nõuab teadmisi reovees sisalduvate ainete kohta (Horan 1990). Kuigi reovees leidub rohkelt erinevaid ühendeid ja mikroorganisme, ei ole otstarbekas tuvastada eraldi iga komponendi täpset sisaldust. Piisab ühendite klassifitseerimisest kolme laia kategooriasse: orgaaniline ja anorgaaniline materjal ning mikroorganismid. Iga alamklassi poolt põhjustatav reostuspotentsiaal on erinev, seega on nende eraldi käsitlemine põhjendatud (Liu ja Liptak 2000).

Suure ja olulise rühma reovees moodustavad orgaanilised ühendid, mille ühiseks tunnuseks on vähemalt ühe süsinikuaatomi olemasolu. Hapniku juuresolekul toimub orgaaniliste ühendite oksüdeerumine, mille tulemuseks on süsihappegaasi teke. Sellist reaktsiooni kasutavad mikroorganismid energia saamiseks. Orgaanika oksüdeerimist rakendatakse ka laboratoorsetes tingimustes reovee analüüsiks – BHT (biokeemiline hapnikutarve) puhul on oksüdeerijateks mikroorganismid ja KHT (keemiline hapnikutarve) testis sooritatakse reaktsioon tugevat oksüdeerijat kasutades. Võttes arvesse oksüdatsiooniks kulunud hapniku kontsentratsiooni muutust ajaühikus, saab määrata reovees sisalduva orgaanika hulga. (Horan 1990).

Anorgaanilisi ühendeid, mis endast potentsiaalset reostusohu kujutavad, on oluliselt vähem; neist tähtsaimateks on lämmastik- ja väävelühendid, mis jõuavad reovette kunstlikest väetistest, tööstustest ja nii inim- kui ka loomsetest heitmetest. Reovees leidub neid ühendeid põhiliselt neljal kujul: ammonium NH_4^+ , nitrit NO_2^- , nitraat NO_3^- , ja ortofosfaat PO_4^- . Liigne fosfori- ja lämmastikuühendite sisaldus heitvees põhjustab veekogusse jõudes sealsete vetikate vohamise, mis omakorda kahjustab kohalikku ökosüsteemi. (Horan 1990).

Saastunud vette jõuab rohkelt mitmesuguseid mikroorganisme: baktereid, viiruseid, seeni, vetikaid jms, kuid kõige suurema tähelepanu all on patogeensed mikroobid ehk haigustekitajad. Kuna täpse mikroobikoosluse tuvastamine reovees ei ole otstarbekas, kasutatakse kindlaid haigustekitajaid, mis on indikaatoriks fekaalsest reostusest. Levinuimad sellised patogeendid on *Escherichia coli* ja *Streptococcus*, mida leidub fekaalis. Patogeensed organismid sisenevad puhastajaama hõljumina, olles kontaktis nii tahke materjali kui ka peremeesrakkudega, kuid puhastusprotsessi ebasoodsad tingimused hävitavad soovimatud mikroobid ning lisaks toimub nende väljajanne koos tekkiva liigmudaga (Gerardi 2006).

1.2 Reoveepuhastus

Kanalisatsiooni kaudu kokkukogutud reovesi suundub reoveepuhastusjaama, kus füüsiliste, keemiliste ja bioloogiliste protsesside läbi (Environmental Protection Agency 1997) puhastatakse vesi puhtusastmeni, mis loodusesse juhtides ei kujutaks ohtu keskkonnale ega inimesele. Puhastusprotsesside tehnoloogiaid on mitmeid, kuid olenemata metoodikast, kulgevad kõik läbi mitme etapi (Department for Environment, Food and Rural Affairs 2012).

Eeltöötlus

Eeltöötluse esimene osa hõlmab endas manuaalset või mehaanilist võrehoonet, kus vesi juhitakse läbi kindla suurustega avauste eesmärgiga sorteerida välja suuremad osakesed nagu näiteks oksad, prügi, riie jms, et need ei liiguks edasi järgmistesse etappidesse, kus võivad kahjustada masinaid või häirida edasiste puhastusprotsesside efektiivsust. Edasi suundub vesi liivapüüdjatesse, kus reguleeritud voolukiirusel liikuvast reoveest sadeneb välja peenem anorgaanika nagu liiv, kruus jms. See samm vähendab terade kulutavat mõju torudele, pumpadele ja masinatele, ning hoiab ära süsteemide ummistumise (United Nations 2003).

Esimene etapp

Eeltöötluse läbinud reovesi sisaldab rohkelt hõljuvaid osakesi suurusega 0,05-10mm, mis eemaldatakse eelsetitis – puhastusprotsessi esimeses etapis. Efektiivne settimisprotsess on võimeline eemaldama 40% reovees leiduvast BHT-st, mis tähendab, et teise etappi liigub vähem reostust. Sellest tulenevalt saab bioloogilises puhastuses kasutada väiksemaid mahuteid, mis hoiab kokku protsessis kasutatavat energiat. Vähendatud orgaanika koguse tõttu tekib ka vähem liigmuda, mis omakorda lubab kasutada väiksemamõõtmelisi järelsetiteid (Horan 1990).

Teine etapp

Puhastusprotsessi teises etapis toimub reovee bioloogiline puhastamine, mille käigus oksüdeerivad mikroorganismid vees leiduva orgaanilise aine või kasutavad seda oma biomassi ehitamiseks. Bioreaktoritesse juhitud eelsetitatud reovesi töödeltakse eluskultuuri (bakterid,

vetikad, seened jms) poolt, mille tulemusel toimub piisava hapniku ja toitainete juuresolekul orgaanika lagundamine ja sidumine mikroorganismide poolt (Samer 2015).

Üks tõhusamaid ja enimkasutatavaid bioloogilise puhastuse protsesse on aktiivmudapuhastus, kus aerotanki juhitud vesi puutub kokku lagundamist läbi viiva biomassiga - aktiivmudaga. Mahuti pidev aereerimine tagab mikroorganismide elutegevuseks piisava hapniku kontsentratsiooni ja hoiab vee- ja mudasegu pidevas liikumises. Protsess lõppeb järelsetitamisega, kus bakteri elutegevuse käigus tekkinud biomass eraldatakse liigmudana, millest osa suunatakse tagasi aerotanki tagamaks süsteemis mikroorganismide püsiva kontsentratsiooni (Schütze, *et al.* 2002).

Kuna puhastust viib läbi eluskultuur, on protsess äärmiselt tundlik keskkonna muutuste suhtes. Suurimateks mõjutajateks on temperatuur, pH, hapniku ning toitainete kontsentratsioon ja toksilised ühendid. Kõiki neid parameetreid saab süsteemis reguleerida tagamaks mikroorganismide elutegevuseks parimad tingimused (Samer 2015).

Lisaks aktiivmudapuhastusele on teises etapis kasutusel veel teistsuguseid tehnoloogiaid nagu näiteks biokilepuhastus, mille puhul on eluskultuur kinnitunud kivikestele või plastikmeediumile (Horan 1990), kuid selles töös on süvenetud vaid aktiivmudaprotsessile.

Settekäitlus

Reoveepuhastuse igas etapis tekib liigmuda, mis koosneb reovees leidunud orgaanilisest ja anorgaanilisest tahkest materjalist ning lisaks ka teises etapis tekkinud orgaanikast, mis eraldatakse järelsetitamisel. Tekkinud muda vajab edasist töötlust nii selle suure veesisalduse (tahke aine moodustab mudast 0,25% – 1,2%) kui ka reoveest pärit mikroobikoosluse ja ohtlike ühendite tõttu (United Nations 2003).

Esmalt sete tihendatakse, mis suurendab tahke materjali osakaalu ja omakorda väheneb liigmuda kogust. Seejärel toimub stabilisatsioon patogeenide hulga vähendamiseks ja ebameeldiva lõhna elimineerimiseks. Kolmas etapp – veetustamine – viiakse läbi kemikaale lisades, mis aitavad tahkel materjalil eralduda – tulemuseks on tahke materjal (Sperling ja Chernicharo 2005).

1.2.1 Parameetrid

Oluline suurus reovee iseloomustamiseks on selles sisalduva orgaanilise materjali sisaldus ja seda hinnatakse kahe üldlevinud testiga: biokeemiline hapnikutarve (BHT) ja keemiline hapnikutarve (KHT), mille käigus hinnatakse lagunemisreaktsiooniks kulunud hapniku kogust.

Biokeemiline hapnikutarve põhineb mikroorganismide võimel oksüdeerida orgaanilist materjali süsihappegaasiks ja veeks. Vajaliku kontsentratsioonini lahjendatud reovesi sisestatakse BHT pudelisse, kuhu lisatakse mikroorganismid ning hapnikuga küllastunud lahus vajalike toitainetega (fosfaatpuhver, MgSO_4 , CaCl_2 , FeCl_3). Täidetud pudel suletakse ning asetatakse inkubaatorisse, kus viibib pimedas 20°C juures vajalik arv päevi (BHT₅ puhul 5 päeva) (Horan 1990).

Süsinikuühendite oksüdatsioon BHT pudelis on kirjeldatav kahe reaktsiooniga: katabolism energia saamiseks ja anabolism rakkude ehitamiseks ning mikroorganismide arenguks:

1. CHON (orgaaniline materjal) + $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ + madalmolekulaarsed ühendid + energia
2. Madalmolekulaarsed ühendid + O_2 + energia $\rightarrow \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (orgaaniline materjal) + H_2O

Joonis 1. Katabolismi (1) ja anabolismi (2) kirjeldavad reaktsioonivõrrandid (Horan 1990).

KHT test kasutab proovis leiduva orgaanika oksüdeerimiseks tugevat oksüdeerijat – kaaliumdikromaati. Kuna tugev kemikaal on võimeline lagundama ka bioloogiliselt mitteoksüdeerivad ühendid, ei tee keemilise hapnikutarbe test vahet biodegradeeruva ja mittebiodegradeeruva orgaanilise materjali vahel. KHT test on laialt kasutatav, sest võrreldes BHT testiga on tegu oluliselt vähem aeganõudva testiga (u. 3 tundi) (Environmental Protection Agency 1997). Lisaks kasutatakse KHT tulemust reovee fraktsioneerimisel ja modelleerimisel.

Võrreldes reovee BHT ja KHT väärtuseid, same leida korrelatsiooni, mis omakorda viitab vee reostusastmele. Tüüpilised olmereovee BHT/KHT väärtused langevad vahemikku 0,3...0,8. Kui suhe on 0,5 või suurem, viitab see bioloogilise puhastuse sobivusele antud reovee töötlemiseks (Metcalf & Eddy 2003).

1.3 Matemaatiline modelleerimine

Modelleerimise näol on tegemist simulatsiooniga, mis võimaldab saada vajalikku informatsiooni eesmärgiks seatud prototüübist, ilma tegeliku plaani täismõõtmelise teostuseta. Matemaatilise modelleerimise puhul koosneb simulatsioon seeriast alam-moodulitest, millest igaüks väljendab lõiku prototüübist. Alam-arvutuste täiendamiseks sooritatakse vajalikud eksperimendid, et tulemused omakorda mudelisse sisestada, mis simulatsiooni täpsuse ja usaldusväärsuse seisukohalt nõuab suurt tähelepanu (Morley 1979).

1.3.1 Mudeli kokkupanek ja kalibratsioon

Matemaatilise mudeli väljaarendamine nõuab kompromissi kahe vastanduva otsuse vahel: ühest küljest peab mudel sisaldama süsteemis toimuvate protsesside võimalikult täpset kirjeldust, kuid samas on oluline kasutatud arvutuste selgus ja lahendatavus. Nii iseloomustavate muutuste rohkus kui ka nende võimalikult täpne kirjeldamine suurendavad oluliselt mudeli raskusastet, seega on oluline leida tasakaal. Mõistlik on lisada ainult nende protsesside matemaatiline kirjeldus, mis on realistliku lahenduseni jõudmiseks hädavajalikud (Henze, *et al.* 2000).

Matemaatiline mudel on täpselt nii täpne, kui selle kalibratsiooniks kasutatavad andmed. Et mitmest etapist koosneva protsessi iseloomustuse lõpptulem oleks adekvaatne, on väga oluline kalkulationsideks vajalike arvude võimalikult suur täpsus. Rääkides reovee bioloogilisest puhastamisest, on paljud parameetrid seotud bioloogiliste protsessidega, mistõttu ei saa neid alati soovitud täpsusega kirjeldada. Selle üheks näiteks on andmete pärinemine laboris sooritatud katsetest, kus on kasutatud puhaskultuure, kuid need tingimused erinevad oluliselt puhastusjaamas leiduvast heterogeensest keskkonnast. Taoline puuduv informatsioon on korrigeeritav kogudes ja analüüsides juba töös oleva puhastusjaama andmeid, et siis omakorda kohendada kasutuses olevat mudelit (Morley 1979).

1.3.2 Aktiivmuda protsessi mudeldamine

Aktiivmuda protsess, mille käigus toimub orgaanilise aine lagundamine mikroorganismide poolt, jäljendab looduses toimuvat biolagunemist, kuid kontrollitud keskkonnas. Looduses nädalaid kestev protsess toimub reoveepuhastusjaamas vaid tundidega, millest järeldub ka aktiivmudaprotsessi keerukus (Wintle 2008). Arvestada tuleb nii vajalike protsesside kui ka

kineetika (kiiruse sõltuvus kontsentratsioonist) ja stöhhiomeetriaga (reaktsioonis toimuvate ühendite vastastikune mõju) (Henze, *et al.* 2000).

Kaasaegse teaduse arenguga ning veeseaduse (Clean Water Act – CWA) tulekuga tekkis vajadus usaldusväärse mudeli järgi kirjeldamiseks bioloogilist veepuhastusprotsessi. Sellega seoses moodustas *International Association on Water Quality* (IAWQ) 1983. a töörühma, et arendada asjakohaseid mudeleid reoveepuhastusjaama bioloogilise puhastusetapi disainimiseks ja edukaks toimimiseks. Eesmärgiks oli olemasolevate mudelite hindamine ja uue, reoveepuhastust iseloomustava matemaatilise mudeli väljaarendamine, mis võimaldaks hinnata aktiivmuda süsteemide võimekust süsinikuühendite oksüdatsiooni, nitrifikatsiooni ja denitrifikatsiooni protsessi teostamisel (Jeppsson 1996).

1.3.2.1 Activated Sludge Model (ASM)

1987. aastal esitati aktiivmudaprotsessi modelleeriv mudel ASM1 (*Activated Sludge Model No.1*), mida on laialdaselt kasutatud nii uute bioloogilist reoveepuhastust iseloomustavate mudelite väljaarendamiseks kui ka ASM mudelite edasiarenduseks (Jeppsson 1996).

ASM1 hõlmas endas BHT eemalduse, nitrifikatsiooni ja denitrifikatsiooni kasutades olemasolevaid, heaks kiidetud valemeid mis tulenevad mikrobioloogilistest analüüsides. ASM1 väljaandmise ajal puudu jäänud teadmised bioloogilisest fosforiärastusest ajapikku täienesid ja sellest tulenevalt avaldati 1995 a. ASM2 (*Activated Sludge Model No.2*), mis sisaldadas endas ka bioloogilist fosforiärastust. Järgnenud ASM2d arvestas ka denitrifikatsiooniga. 1998 aastal väljastatud mudeli kolmas osa – ASM3 – on edasiarendus, mis põhineb uutel teaduslikel teadmistel ning võtab arvesse ka reoveepuhastusjaamade arengut (Henze, *et al.* 2000).

Lisaks reoveepuhastusjaamade töö kaasaaitamisele on ASM mudelitest tulenev mõju suur, põhinedes eelkõige kolmel tõsiasjal: esiteks on ASM pakkunud modelleerijatele ühiskeelet, mille olemasolu on endaga kaasa toonud mudelite tugeva arengu, mis erinevaid kirjaviise ja platvorme kasutades oleks arvatavasti olnud pärsitud. Teiseks tagab mudeliga töötamine organiseerituse, mis toob kaasa süsteemide parema mõistmise ja seeläbi probleemide hõlpsama tuvastamise. Lisaks on tegemist abimaterjaliga teadustöödeks tuues välja valdkonnad, kus puudub piisav teadmine (Henze, *et al.* 2000).

1.4 Reovee sissevoolu jagamine fraktsioonideks

Mudelite populaarsus reoveepuhastusjaamade disainimiseks ja bioloogiliste protsesside optimeerimiseks tõstab olulisele kohale reovee põhjaliku iseloomustamise (Metcalf & Eddy 2003). Kogu KHT (KHT_T) on küll üldlevinud parameetrikaks reovee iseloomustamisel, kuid paraku ei anna see suurus meile informatsiooni biolaguneva orgaanilise aine osakaalust. Reovees leiduvad orgaanilised ühendid on kas lahustunud või mittelahustunud olekus ja selle alusel on võimalik KHT jagamine fraktsioonidesse nii osakeste suuruse kui ka biolagundatavuse põhjal (joonis 2) (Ciaciuch, *et al.* 2017). Lämmastikuühendite fraktsioneerimine põhineb kogulämmastikul (TN).

Antud töös kirjeldatud reovee fraktsioneerimine põhineb WERF (*The Water Environment Research Foundation*) poolt väljastatud manuali põhjal: “Methods for Wastewater Characterization in Activated Sludge Modeling”.

Orgaaniline aine reovees
Liigitus: oleku ja suuruse alusel
- Lahustunud
- Heljum
Liigitus: biolagundatavuse alused
- Biolagunev
- Biolagunematu (inertne)

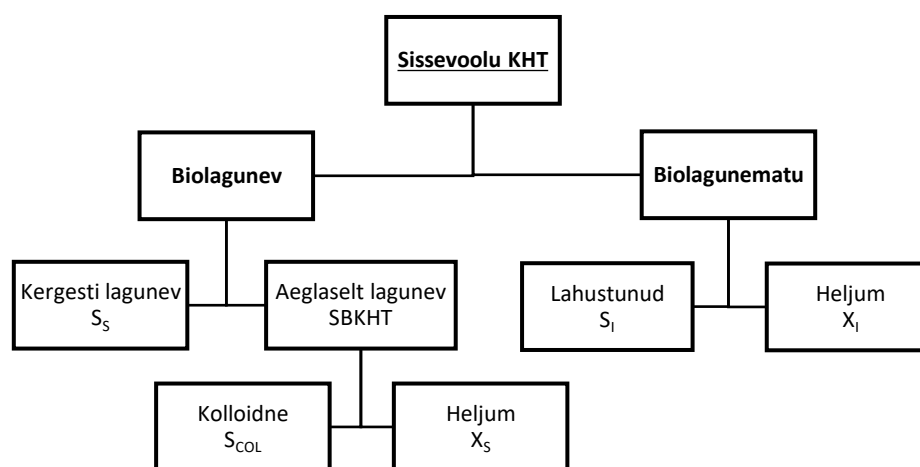
Joonis 2. Sissevoolus leiduva orgaanilise süsiniku jaotumine kahe liigituse põhjal. (Sperling ja Chernicharo 2005)

1.4.1 Orgaaniline materjal

Reovees leiduvate süsinikuühendite fraktsioneerimiseks kasutatakse biokeemilist hapnikutarvet (KHT) põhjusel, et see arvestab orgaanikaga mis on nii lahustunud kui ka mittelahustunud olekus ja lisaks pakub ühtse põhja edasiste jaotuste kirjeldamiseks. (Pluciennik-Koropczuk, *et al.* 2017). Modelleerimise eesmärgil on grupid moodustatud vastavalt sellele, kuidas reovees sisalduvad materjalid aktiivmuda protsessis käituvad. Esimene orgaanilise aine liigitus toimub nende biolagundatavuse põhjal (joonis 3), kus

biolagunev substraat jaotub kergesti ja aeglaselt lagunevaks. Antud suurused on seotud ka füüsikaliselt – vastavalt lahustunud olekus (läbib filtermaterjali) ja mittelahustunud olekus (ei läbi filtermaterjali) (Melcer, *et al.* 2003).

Mittebiolagunev (inertne) fraktsioon iseloomustab materjali, mis jääb reoveepuhastusprotsessi poolt mõjutamata, sest ei toimu reaktsiooni teiste ühenditega või on selleks kuluv aeg liiga pikk. Lahustunud vormis inertne materjal läbib kogu süsteemi ja eemaldub taas väljavooluga, samas kui mittelahustunud mittelagunev osa eemaldub koos jääkmudaga (Melcer, *et al.* 2003).



Joonis 3. Sissevoolus leiduva orgaanilise materjali jaotumine KHT alusel.

Lahustunud mittelagunev KHT S_I

Inertne lahustunud faasis olev KHT ei ole puhastusprotsessist mõjutatud ja seega väljub heitveena, mille puhtuse seisukohalt on antud fraktsiooni teadmine oluline. Inertsusest tulenevalt saab S_I leida filtreeritud väljavoolu KHT kaudu (Myszograj *et al.* 2017).

Mittelahustunud mittelagunev KHT X_I

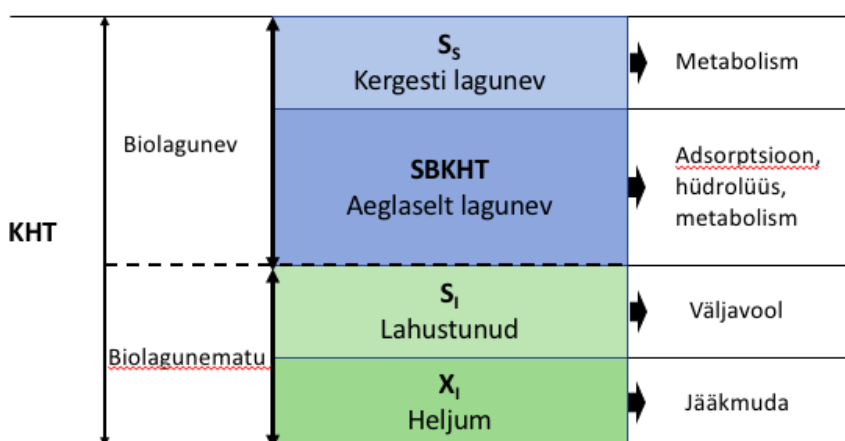
Inertne mittelahustunud osa KHT-st liitub mudaga ja akumulereub süsteemis. Aktiivmuda iseloomustamise seisukohalt on oluline teada sissetuleva X_I kontsentratsiooni, sest tasakaaluolekus on puhastusprotsessi lisanduv X_I võrdne jääkmuda ja heitveega väljakanduvaga. Massitasakaalu arvestades on süsteemis oleva mittelahustunud mittelaguneva KHT mass võrdne ühes päevas sissevooluga lisanduva X_I ja muda vanusega (Melcer, *et al.* 2003).

Kergesti biolagunev KHT S_s

Kergesti lagunev biolagunev orgaaniline materjal koosneb väikestest molekulidest ja on seetõttu mikroorganismidele kergesti kättesaadav ning seega hõlpsasti lagundatav (Melcer, et al. 2003). S_s kontsentratsioon sissevoolus oleneb suuresti reovee päritolust (Wintle 2008).

Aeglaselt biolagunev KHT SBKHT

Aeglaselt biolagunev KHT koosneb keerukama ehitusega orgaanilisest materjalist, mis on mikroorganismidele omastatav vaid pärast rakuvälist lagundamist vastavate ensüümide kaasabil. Modelleerimist silmas pidades käsitletakse antud materjali kui kolloidset (mittesettiv) ja mittelahustunud. Kolloidse SBKHT kokkupuutel aktiivmudaga adsorbeerub materjal muda helbele ja eemaldub seeläbi vedelikkeskkonnast (Melcer, et al. 2003).

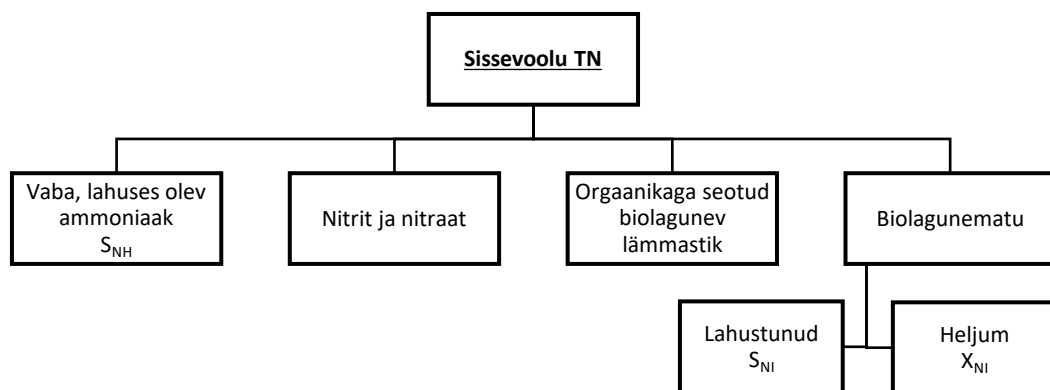


Joonis 4. Diagramm illustreerimaks sissevoolu KHT fraktsioone ja nende edasist saatust reoveepuhastusjaamas (Choi, et al., 2017).

1.4.2 Lämmastikuühendid

Lämmastikuühendite jaotamine toimub *Kjeldahl* lämmastiku kaudu kaheks suureks alarühmaks – suurem osa sissevoolu lämmastikust (TKN) on ammooniumi kujul (S_{NH}) ja teine osa on seotud orgaanilise materjaliga, mis võib olla nii lahustunud olekus kui ka kõljumina. Kuigi mittelahustunud orgaaniline materjal sissevoolus koosneb nii biolagunevast (X_S) kui ka biolagunematust materjalist (X_I), ei võimalda mõõtmismeetodid neid üksteisest eraldada. Sellegipoolest tuleks hinnata lämmastiku jagunemist nende kahe fraktsiooni vahel, sest see mõjutab nitrifikatsiooniks saadaoleva lämmastiku kogust ja seega ka väljavoolus leiduva lämmastiku kontsentratsiooni (Melcer, *et al.* 2003).

Selles töös esitatud fraksioneerimine põhineb sissevoolu kogulämmastikul (TN), seega liigitusse lisanduvad ka nitrit ja nitraat (joonis 5).



Joonis 5. Sissevoolus leiduva lämmastikuühendite jaotumine TN alusel.

2. Eksperimentaalne osa

Käesoleva bakalaureusetöö eksperimentaalne osa viidi läbi Tartu Ülikooli kolloid- ja keskkonnakeemia õppetooli reovee ja keskkonnanalüüsi laborites. Mõõtmised teostati kahe etapina – esmalt 23.11.2017-03.12.2017 ja seejärel uuesti 09.04.2018-23.04.2018.

2.1 Katse kirjeldus

Analüüsiti kolme reoveepuhasti sisse- ja väljavoolu:

- Olmereovesi
- Piimatööstuse reovesi
- Rasketööstuse reovesi (segunenud olmereoveega suhtele u. 50/50)

Mõõtmiste tulemuste põhjal jaotati reovee sissevoolus leiduvad süsiniku- ja lämmastikühendid fraktsioonidesse kasutades WERF (*The Water Environment Research Foundation*) poolt väljastatud manuali: “Methods for Wastewater Characterization in Activated Sludge Modeling”.

2.2 Metoodika

Tabel 1. Mõõdetud näitajate leidmiseks kasutatud mõõteprintsip ja vastavad standardid.

Näitaja	Mõõteprintsip	Standard
BHT ₅	EC	EVS-EN 1899-2
KHT	UV-VIS	ISO 6060
pH (20 °C)	PHM	EVS-EN ISO 10523
TN	UV-VIS	EVS-EN ISO 11905
P _{üld}	UV-VIS	EVS-EN ISO 6878
TSS	GR	EVS-EN 872
VSS	GR	MEHTOD 8164*
NO ₃ ⁻	UV-VIS	SFS 5752

NO ₂ ⁻	UV-VIS	SFS 5752
NH _x - N	UV-VIS	ISO 7150-1
PO ₄ ³⁻ - P	UV-VIS	EVS-EN ISO 6878
Cl ⁻	IC	EVS-EN ISO 10304-1
Mg ²⁻	IC	EVS-EN ISO 10304-1
K ⁻	IC	EVS-EN ISO 10304-1
Ca ²⁺	IC	EVS-EN ISO 10304-1
Na ⁺	IC	EVS-EN ISO 10304-1
Leelisus	TITR	ISO 6059

* Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Section 2540B

ffKHT

Antud töös kasutati Mamais et al. (1993) poolt esitatud KHT määramist flokuleeritud filtreeritud proovist, mille abil määratakse analüüsitava vees hästi biolaguneva aine (S_s) kontsentratsioon.

Meetod: 1 ml 100g/l tsinksulfaati lisatakse 100 ml proovi ja kasutades 6M NaOH lahust viiakse lahuse pH 10,5-ni. Segul lastakse settida ja KHT määratakse ülemisest selginenud kihist, mis filtreeritakse läbi 0,45µm.

2.3 Fraktsioonide arvutuslik leidmine

2.3.1 Süsinikuühendid

Kasutatud arvutusvalemid:

Kergesti biolagunev materjal S_s

$$S_s = SV \text{ ffKHT} - VV \text{ ffKHT}$$

S_s – kergesti biolaguneva materjali kontsentratsioon sissevoolus (mg/l)

SV ffKHT – sissevoolu flokuleeritud filtreeritud KHT (mg/l – O₂)

VV ffKHT – väljavoolu flokuleeritud filtreeritud KHT (mg/l – O₂)

$$f_{ss} = \frac{S_s}{KHT}$$

f_{ss} – kergesti biolaguneva materjali fraktsioon

S_s – kergesti biolaguneva materjali kontsentratsioon sissevoolus (mg/l)

KHT – sissevoolu KHT (mg/l – O_2)

Lahustunud biolagunematu aine S_I

$$f_{SI} = \frac{VV KHT_F}{KHT}$$

f_{SI} – biolagunematu lahustunud aine fraktsioon

$VV KHT_F$ – filtreeritud väljavoolu KHT (mg/l – O_2)

KHT – sissevoolu KHT (mg/l – O_2)

Mittelahustunud biolagunematu aine X_I

$$\begin{aligned} BHT_T = X_{S,0} \times & \left[\left((1 - Y_{HET}) + \frac{(1 - f) \times b_{HET} Y_{HET}}{(b_{HET} - k)} \right) \times (1 - e^{-kt}) \right. \\ & \left. - \left(\frac{(1 - f) \times Y_{HET}^k}{(b_{HET} - k)} \right) \times (1 - e^{-b_{HET} t}) \right] + (1 - Y_{HET}) \times S_B \\ & + (1 - f) \times Y_{HET} \times S_B \times (1 - e^{-b_{HET} t}) \end{aligned}$$

BHT_T – kogu biokeemiline hapnikutarve (mg/l – O_2)

$X_{S,0}$ – aeglaselt biolaguneva heljumi kontsentratsioon ajahetkel 0 (mg/l – O_2)

Y_{HET} – biomassi juurdekasv (= 0,666 mg raku KHT mg KHT^{-1})

f – endogeense jäägina allesjääv aktiivse massi fraktsioon (= 0,20)

b_{HET} – endogeense lagunemise kiiruse konstant (= 0,24 d⁻¹)

k – aeglaselt biolaguneva heljumi lagundamise kiirus (= 0,40 d⁻¹)

t – aeg (d)

S_B – lahustunud biolaguneva materjali kontsentratsioon (mg/l)

Aeglaselt biolagunev materjal SBKHT

$$f_{SBKHT} = (1 - fS_S - fS_I - fX_I)$$

f_{SBKHT} – aeglaselt biolaguneva aine fraktsioon

fS_S – hästi biolaguneva aine fraktsioon

fS_I – biolagunematu lahustunud aine fraktsioon

fX_I – biolagunematu mittelahustunud aine fraktsioon

2.3.2 Lämmastikuiühendid

Kasutatud arvutusvalemid:

Vaba, lahuses olev ammoniaak

$$f_{SNH} = \frac{SV \text{ NH}_3 - N}{SV \text{ TN}}$$

f_{SNH} – vaba, lahuses oleva ammoniaagi fraktsioon

$SV \text{ NH}_3 - N$ – ammoniaagi kontsentratsioon sissevoolus (mg/l – N)

$SV \text{ TN}$ – kogulämmastik sissevoolus (mg/l)

Biolagunematu lämmastik – lahustunud

$$S_{NI} = VV \text{ TN}_F - VV S_{NH} - S_{NB}$$

S_{NI} – lahustunud biolagunematu lämmastiku kontsentratsioon sissevoolus (mg/l)

$VV \text{ TN}_F$ – kogulämmastik filtreeritud väljavoolus (mg/l)

$VV S_{NH}$ – ammoniaagi kontsentratsioon väljavoolus (mg/l)

S_{NB} – lahustunud biolaguneva lämmastiku kontsentratsioon sissevoolus (mg/l)

$$f_{SNI} = \frac{S_{NI}}{TN}$$

f_{SNI} – biolagunematu, lahustunud lämmastiku fraktsioon

S_{NI} - lahustunud biolagunematu lämmastiku konsentratsioon sissevoolus (mg/l)

TN – kogulämmastik sissevoolus (mg/l)

Biolagunematu lämmastik – heljum

$$f_{NXI} = \frac{TN - TN_F}{KHT - KHT_F}$$

f_{NXI} – biolagunematu, heljumina esineva lämmastiku fraktsioon (mg/mg-N /KHT)

TN – kogulämmastik sissevoolus (mg/l-N)

TN_F – kogulämmastik filtreeritud sissevoolus (mg/l)

KHT – sissevoolu KHT (mg/l – O₂)

KHT_F – filtreeritud sissevoolu KHT (mg/l – O₂)

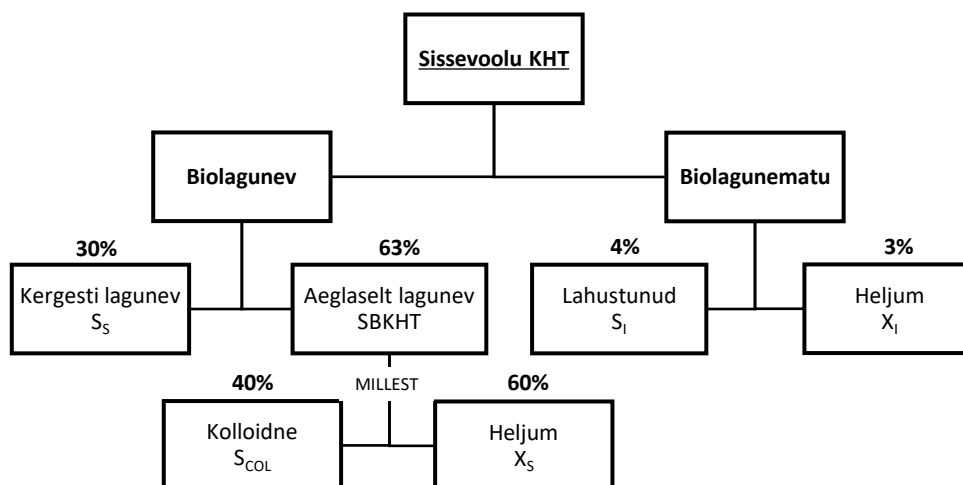
2.4 Tulemused ja arutelu

Tabel 2. Mõõdetud näitajate väärtused olme, rasketööstuse ja piimatööstuse reovee puhul.

	Olme	Rasketööstus	Piimatööstus
TSS	330,7	212	759
VSS	310,7	205,3	746,8
TN	102	87,5	108,5
TN _F	70,5	66,3	75
Väljavoolu TN _F	4,2	4,5	0,3
P _{üld}	12,5	5,2	41,2
Leelisus	565,3	463	564
pH	7,8	7,5	5,4
Sissevoolu KHT	792	596,7	3318
Sissevoolu KHT _F	296,9	338	1721
Sissevoolu ffKHT	256,3	212	1510
Väljavoolu ffKHT	18,8	51,8	80,9
Väljavoolu KHT _F	28,4	54	93
Sissevoolu BHT ₅	440	260,3	1950,3
Sissevoolu NH _x - N	62,5	61,5	5,0
Väljavoolu NH _x - N	2,8	0,06	0,2
PO ₄ ³⁻	6,6	2,3	27,5
NO ₂ ⁻	0	0	7
NO ₃ ⁻	0	0	2,4
Ca ²⁺	54,8	85,7	75,3
Mg ²⁺	23,5	22,1	21,9
K ⁺	20,4	79,2	64,9
Anioonid (väljendatud Cl ⁻)	173,4	213,6	94,8
Katioonid (väljendatud Na ⁺)	94,5	103,3	189,1

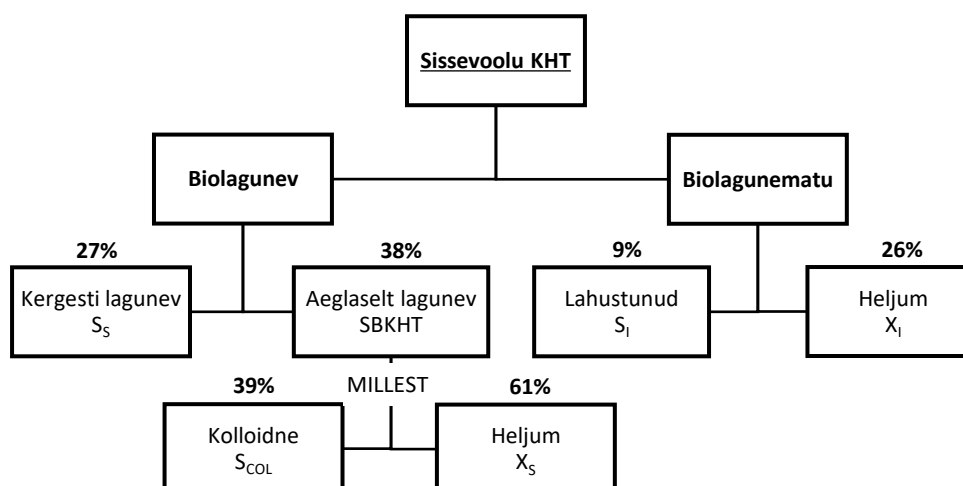
Vastavalt fraktsioneerimiseks kasutatud WERF manuali põhjal leiti vajaminevad suurused, mille kaudu arvutada süsiniku- ja lämmastikühendite fraktsioonid. Ülejäänud suurused olid vajalikud hilisemas etapis kasutatavas modelleerimistarkvaras SUMO.

2.4.1 Sissevoolu süsiniküühendite jaotumine KHT põhjal



Joonis 6. Süsiniküühendite jaotumine olmereovee sissevoolus KHT põhjal.

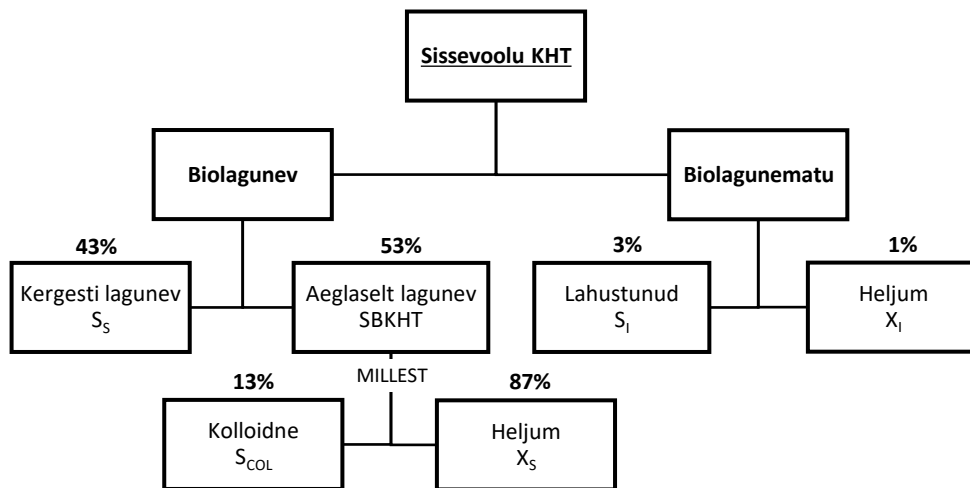
Joonis 6. kirjeldab olmereovee sissevoolus leiduvate süsiniküühendite jaotumist KHT põhjal. On selge, et reovees sisalduvatest ühenditest moodustab enamus (63%) aeglaselt lagunev orgaaniline aine, mille omastamiseks peavad mikroorganismid selle esmalt rakuväliselt lagundama. Sellest 60% on heljumina so. mittelahustunud kujul. Biolagunematu süsiniku osakaal on väike – kokku 7%, mis viitabki tõsiasi, et majapidamises nõudepesuks, hügieeniks, tualetis veelaskmiseks jms. kasutatav vesi sisaldab enamjaolt biolagunevat materjali.



Joonis 7. Süsiniküühendite jaotumine rasketööstuse reovee sissevoolus KHT põhjal

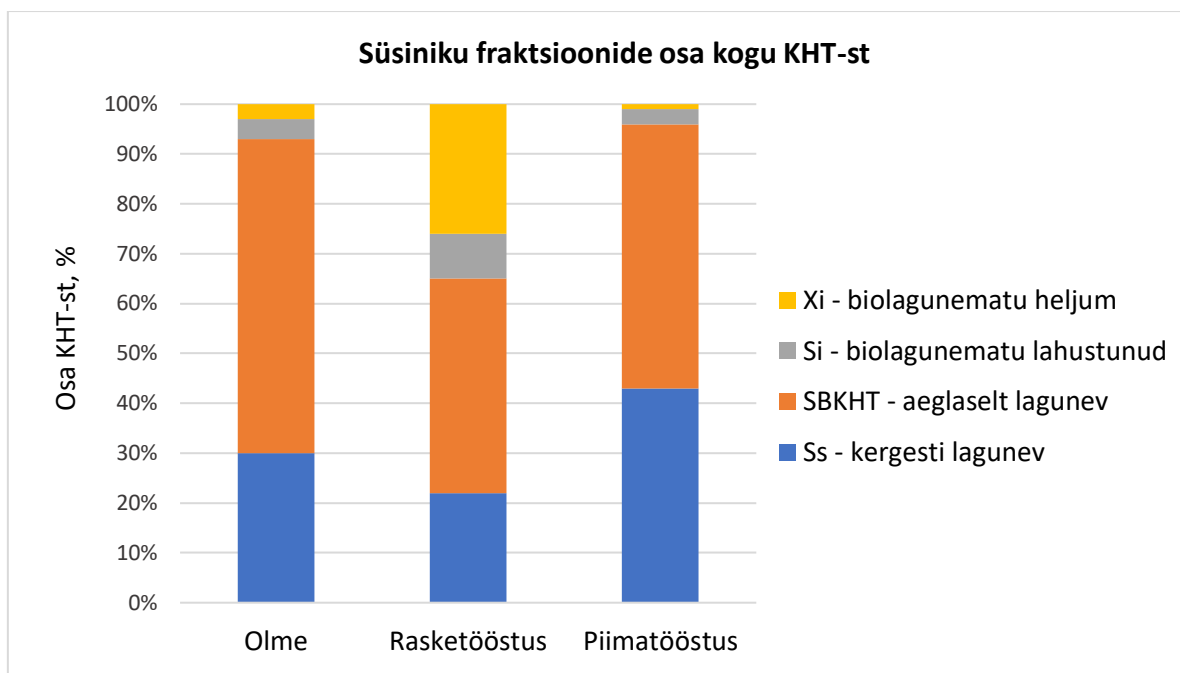
Analüüstud rasketööstuse reovesi pärineb põlevkivi tööstusest, kust sõltuvalt protsessist satub reovette hulk orgaanilisi ühendeid nii suspendeerunud, lahustunud kui ka mittelahustunud kujul. Erinevad ühendid (tsüklilised süsinikuühendid, õlid, rasvad jms.) on oma iseloomult väga erinevad ulatudes kergesti lagunevatest väga mürgiste ja vastupidavateni (Alexandre, *et al.* 2016).

Joonisel 7. on näha biolagunematu osa võrdlemisi suurt sisaldust – kokku 35% ja suurt heljumi osakaalu, mis inertsusest tulenevalt väljub jääkmudaga. Biolagunevast materjalist (65%) on enamus aeglaselt lagunev – 38%.



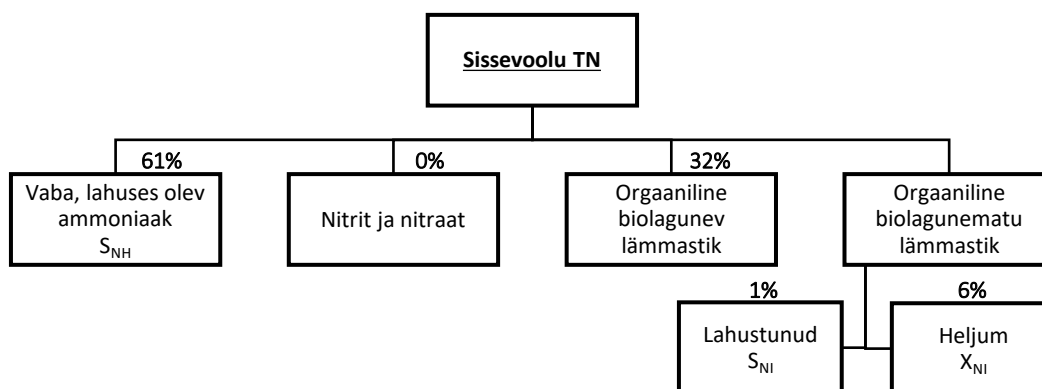
Joonis 8. Süsinikuühendite jaotumine piimatööstuse reovee sissevoolus KHT põhjal

Piimatööstusest väljuv reovesi sisaldab palju orgaanikat, millest enamuse moodustavad kiiresti omastatavad süsivesikud ja aeglaselt lagundatavad proteiinid ja lipiidid (Slavov 2017). Nende fraktsioonide ülekaal on näha ka joonisel 8 moodustades sissevoolust vastavalt 43% ja 53%. Nagu jooniselt 8 selgub, on aeglaselt lagunevast orgaanikast enamus (87%) heljumina, millest suurem osa pärineb proteiinidest, mis satuvad vette nii tootmisprotsessi, pakendamise kui ka masinate puhastuse tagajärjel (Slavov 2017).



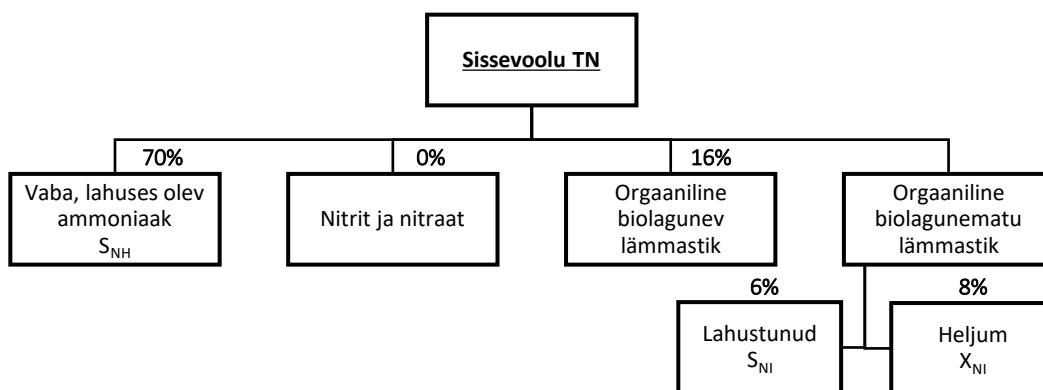
Joonis 9. Fraktsioonide osa kogu KHT-st analüüsitud reovetes.

2.4.2 Sissevoolu lämmastikühendite jaotumine TN põhjal



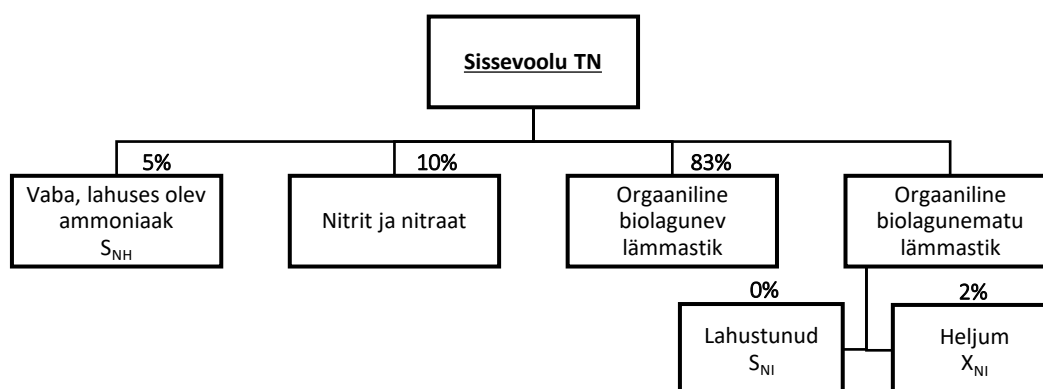
Joonis 10. Lämmastikühendite jaotumine olmereovee sissevoolus TN põhjal

Suurem osa olmereovees leiduvast lämmastikust on sissevoolus ammoniaagi kujul – 61% ja ülejäänud on orgaaniline biolagunev (32%) ja orgaaniline biolagunematu (7%) lämmastik. Ammoniaagi oksüdatsioonil moodustuvad NO_2 ja NO_3 olmereovees puuduvad (või jääb nende kontsentratsioon alla tuvastuspiiri).



Joonis 11. Lämmastikuühendite jaotumine rasketööstuse reovee sissevoolus TN põhjal.

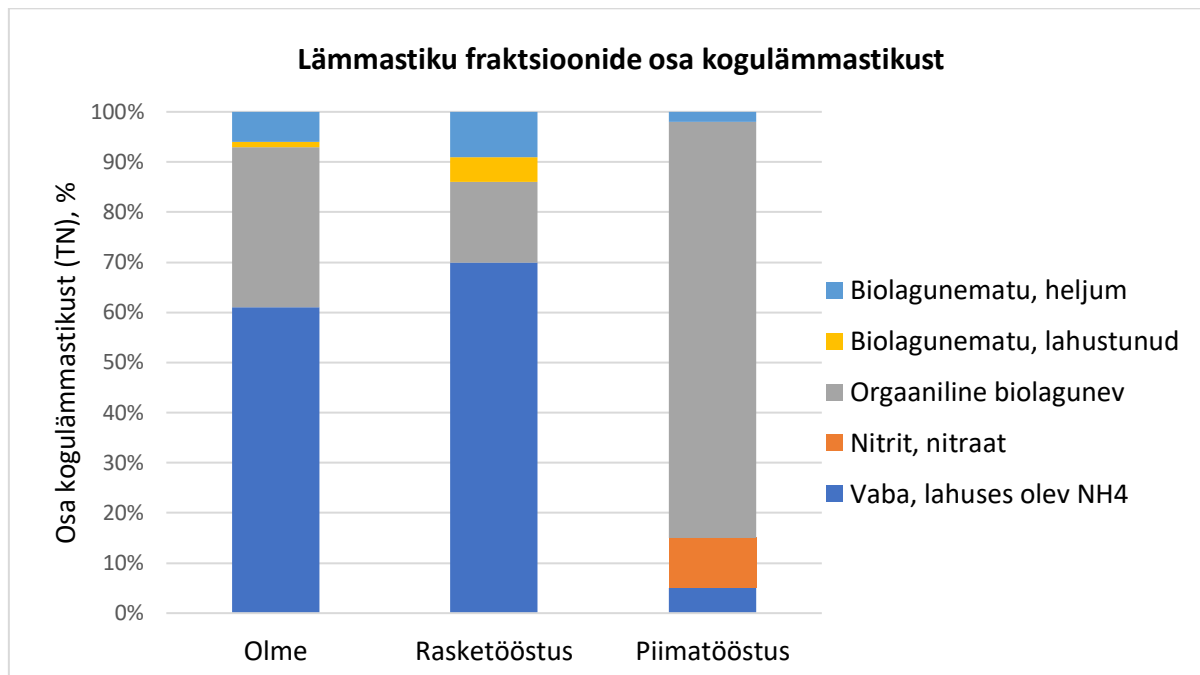
Võrreldes rasketööstuse reovee fraktsioneerimise tulemusi olmereoveega (joonis 10), on joonisel 11 näha orgaanilise lämmastiku sarnane osakaal, kuid esimese puhul on biolagunematu lämmastiku osakaal 2x suurem. Orgaaniline biolagunematu lämmastik moodustab kokku 14%, millest heljumina on 8%. Biolagunematu osa võrdlemisi suur osakaal (35%) selgus ka antud reovee KHT fraktsioneerimisel (joonis 6).



Joonis 12. Lämmastikuühendite jaotumine piimatööstuse reovee sissevoolus TN põhjal.

Piimatööstuse reovees leiduva orgaanilise lämmastiku selge ülekaal on näha jooniselt 12 moodustades üldlämmastikust 83%. Enamus lämmastikust esineb amino rühmades, mis

pärinevad piima proteiinidest ning lisaks leidub ka ureat ning NH_4^+ , NO_2^- , ja NO_3^- ioone. Võib leida ka ammoniaagi soolasid, mis pärinevad ammoniaagiga töötavatest külmutusseadmetest (Slavov 2017) ning nitritit ja nitraati, mis satub reovette mahutite pesuks kasutatavatest pesuvahenditest. Tehtud fraktsioneeringu põhjal on ammoniaagi osakaal vaid 5% ning nitrit ja nitraat moodustavad sissevoolu kogulämmastikust 10%.



Joonis 13. Fraktsioonide osa kogulämmastikust (TN) analüüsitud reovetes.

2.4.3 Modelleerimine

Mõõdetud tulemused ja arvutatud fraktsioonid sisestati *Dynamita Process Modeling* poolt välja töötatud programmi SUMO, mille näol on tegemist reoveepuhastusprotsessi simuleeriva abivahendiga.

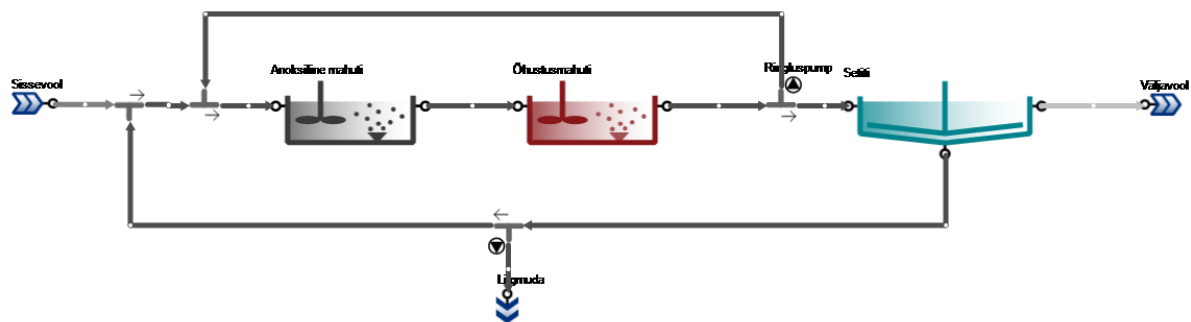
Dimensioneeriti 1000ie reostuskoormusega puhasti, milles loodi samad lähtetingimused (sama koormus, muda vanus jne) eesmärgiga:

- võrrelda analüüsitud reovete puhastamiseks vajalikke tingimusi,
- võrrelda mõõtmise teel fraktsioneeritud olmereovett SUMO ja Saksamaa standardi ATV-DVWK-A 131E reoveega,
- kasutada leitud fraktsioone SUMO täiendamiseks.

Dimensioneerimise üheks alusparameetriks on reostuskoormus, mida väljendatakse inimekvivalentides (ie) ja arvutatakse aasta kestel reostusallika suurima nädalakeskmise reoainehulga alusel. Reostuskoormus on Eesti seadusandluses määratletud BHT₇ abil, mis väljendab hapnikuhulka, mis kulub mikroobidel ühes liitris vees oleva orgaanilise aine lagunamiseks seitsme ööpäeva jooksul.

Dimensioneerimiseks kasutatud parameetrid:

- Puhasti reostuskoormus: 1000 ie ehk 60kg BHT₇/d
- Vee temperatuur: 15 °C
- Muda vanus: 15 päeva
- Mudaringlus (muda tagastamine protsessi algusesse) 3 korda
- Tagastusmuda ringlus (aktiivmuda tagastamine õhutusmahutisse) 1 kord
- Anoksilise mahuti ruumala: 85m³
- Õhutusmahuti ruumala: 115m³



Joonis 14. SUMO tarkvara abil dimensioneeritud reoveepuhasti skeem.

Dimensioneeritud reoveepuhastis (joonis 14) käivitati mõõdetud suuruste ja arvutatud fraktsioonide abil puhastusprotsess olme-, piimatööstuse- ja rasketööstuse reovetega. Võrdlusena kasutati ka Saksamaa standardit ATV-DVWK-A 131E, mis iseloomustab Saksamaa tüüpilist reovett (standardit kasutatakse ka Eesits) ning SUMO standartse olme-reovee parameetreid.

Dimensioneerimise tulemusel selgunud puhastusprotsessi andmete olulisimad erinevused on esitatud allolevas tabelis 3.

Tabel 3. Modelleerimistarkvara SUMO abil dimensioneeritud reoveepuhastuse tulemused nii uuritud reovete puhul kui ka Saksa standardi ATV-DVWK-A 131E ja SUMO standardolmereovee puhul.

		Standard	Mudelis	Mõõdetud		
	Ühik	ATV-DVWK-A 131E	SUMO	Olme	Raske-tööstus	Piima-tööstus
SISSEVOOL						
KHT	g KHT/m ³	792	792	792	597	3318
BHT ₅	g O ₂ /m ³	440	373	440	260	1950
P _{üld}	g P/m ³	13	13	13	5	41
TN	g N/m ³	102	102	102	88	109
TSS	g TSS/m ³	331	345	331	212	759
PROTSESS						
Sissevoolu vooluhulk	m ³ /d	136	160	136	231	31
VSS – lenduva mittefiltreeruva jäägi sisaldus mahutis *	g VSS/m ³	-	2697	1503	3147	1422
TSS – aktiivmuda sisaldus mahutis *	g TSS/m ³	4000	3417	1804	3303	1695
Liigmuda kogus	kg/d	49	43	22	41	22
Õhutusmahutisse sisestatava õhu kogus	Nm ³ /hr	136	102	91	83	51

* Võetud anoksilise- ja õhutusmahuti kaalutud keskmine.

Võrdlemise eesmärgil jäeti standardit ja tarkvara andmeid kasutades sissevoolu alusparameetrid samaks mis uuritud olmereovee puhul. Erinev BHT₅ väärtus SUMO puhul tuleneb asjaolust, et selle arvutab programm sisestatud KHT põhjal. Antud juhul on arvutuslikult leitud KHT mõõdetud suurusele üsna lähedal.

Tagamaks iga reovee puhul sama reostuskoormuse (1000 ie e. 60 kg/BHT₇), varieerub sissevoolava reovee vooluhulk. Piimatööstuse reovee puhul on antud vooluhulk on kõige väiksem – 31 m³/d suure BHT₅ (1950 mg/l) O₂ tõttu.

Võrreldes kolme analüüsitud reovee aktiivmuda sisaldust mahutis (TSS), on selge, et kõige suurem on see rasketööstuse reovee puhul. See on selgitatav fraktsioneerimisel selgunud asjaoluga (vt. joonis 7 ja joonis 11), et antud reovesi sisaldab võrdlemisi suures koguses biolagunematut orgaanikat (35% süsinikuühendeid ja 14% lämmastikuühendeid), millest enamuse – 34% (KHT ja TN fraktsioneerimise põhjal) on heljumina ja on seega osa aktiivmudast, kuid ei panusta puhastusprotsessi (tegu on inertse osaga, mis jääb puhastusprotsessi poolt mõjutamata). Seetõttu on bioloogilise lagundamise efektiivseks toimumiseks vaja lisada rohkem biomassi. Piimatööstuse puhul on TSS u. 2x väiksem, sest reovesi sisaldab juba eelnevalt piisavas koguses puhastusprotsessis osalevaid elusorganisme ja kokku vaid 3% biolagunematut heljunit (vt. joonis 8 ja joonis 12).

Päevas juurdetekkiva liigmuda kogus on hinnatav sissevoolus leiduva heljumi (TSS) ja BHT suhte kaudu. Tabelist 3 on näha olme ja piimatööstuse reovee võrdne päevane liigmuda kogus, kuigi TSS/BHT suhe on viimase puhul väiksem. See on põhjendatav fraktsioneerimisel selgunud (vt. joonis 8 ja joonis 12) suurema heljumi kogusega piimatööstuse reovees. Lisaks suurendab tekkiva liigmuda kogust suur biolagunematu heljumi osakaal, mis antud juhul iseloomustab analüüsitud rasketööstuse reovett (vt. joonis 7 ja joonis 11).

Efektiivse puhastusprotsessi tagamiseks on oluline piisav hapniku kontsentratsioon, mis on vajalik erinevate reaktsioonide toimumiseks ja biomassi elutegevuseks. Kuna dimensioneeritud reoveepuhastusprotsessis toimub ka lämmastikuärastus, siis üks võimalus hinnata vajamineva õhu kogust on läbi sissevoolus leiduva lämmastiku kontsentratsiooni. Biomass seob endaga hinnanguliselt 5% lämmastikust ja sellest ülejäänud laguneb aeroobsetes tingimustes toimuva nitrifikatsiooni käigus. Piimatööstuse reovee üldlämmastiku ja BHT suhet vaadates on selge, et enamuse lämmastikust seotakse mikroorganismide poolt ja nitrifitseerimiseks jääb seda vähem, sellest tulenevalt ka kõige madalam õhumahutisse sisestatav õhu kogus (51 Nm³/hr).

Eesmärgiks oli ka võrrelda mõõtmise teel fraktsioneeritud olmereovett SUMO ja Saksamaa standardi ATV-DVWK-A 131E tüüpreoveega. Tabelis 3 esitatud tulemuste suured erinevused tõestavad reovee süvaanalüüsi olulisust. Võttes arvesse Saksamaa tüüpilise reovee, hindab programm muda tekke kõige suuremaks ja sellele lähedal on olukord ka SUMO

tüüpvärtusi arvestades (vastavalt 49 kg/d ja 43 kg/d). Seevastu oli analüüsitud olmereovee puhul hinnanguliseks muda tekkeks vaid 22 kg/d, mis tähendab 95-122% erinevust. Peale selle on suur erinevus nähtav ka vajaliku lisaõhu puhul, mis taaskord on kõige suurem Saksamaa standartit kasutades ($136 \text{ Nm}^3/\text{hr}$) erinevuses võrreldavast olmereoveest peaaegu 50% võrra.

Kasutatud programm SUMO pärineb Ameerika Ühendriikidest ja seetõttu on mudeli standartne reovesi Ameerika olmereovee omadustega. On alust arvata, et sealne ja Eesti olmereovesi erinevad üksteisest näiteks erinevate tarbimisharjumuste, sealse prügihundi kasutamise jms. tõttu. Samamoodi arvestab kasutatud Saksamaa standard (kasutusel ka Eestis), just Saksamaa tüüp-olmereoveega.

Tehtud dimensioneerimise tulemused selgelt viitavad erinevustele selles töös analüüsitud olmereovee omaduste ja kasutatud standartsete reovete vahel, sest mudeli abil leitud parameetrid erinevad üksteisest suurel määral. See tähendab, et Eesti olmereovee analüüsimiseks toob SUMO ja Saksamaa standardi andmete kasutamine endaga kaasa üsna palju ebatäpsust.

Tabelist 3 on näha ka eri liiki reovete üsna suur erinevus, seega dimensioneerimisel tuleks mudelis teha vastavad muudatused, et olmereovee põhjal sisestatud tüüpparameetrid arvestaks modelleerimisel reovee päritoluga.

Reovee fraktsioneerimine annab informatsiooni biolaguneva aine koguse kohta viidates selle lagundamiseks vajamineva hapniku hulga, mis omakorda mõjutab veepuhastuse maksumust. Põhjalikul reovee iseloomustamisel selgub ka biolagunematu fraktsiooni osakaal. Heljumina esinev inertne materjal absorbeerub bioloogilises puhastuses kasutatavale aktiivmudale, mis otseselt mõjutab tekkiva liigmuda kogust (Wu, *et al.* 2014). Need on vaid mõned näited illustreerimaks reovee fraktsioneerimise olulisust nii efektiivse puhastusprotsessi tagamiseks kui ka majanduslikult jätkusuutliku puhastusjaama opereerimiseks.

Saadud fraktsioone kasutati SUMO mudeli täiendamiseks ja järgmise sammuna tuleks mudelit kalibreerida reaalse reoveepuhasti opereerimistulemustega ja vajadusel sooritada kordusmõõtmisi kasutades fraktsioneerimiseks antud töös kasutatud meetodit. Kuid see jääb juba tulevikuülesandeks.

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli fraktsioneerida ehk jagada osadesse kolme erineva päritoluga reovees leiduvad ühendid läbi otseste mõõtmiste sooviga rõhutada nende omavahelisi erinevusi ja võrrelda tulemusi standartseid parameetreid kasutades. Analüüsiti nii olme, piimatööstuse kui ka olmetööstusega segunenud rasketööstuse reovett, et saada teada sissevoolus sisalduva materjali alluvus reoveepuhastusele.

KHT alusel fraktsioneeritud süsinikuühendid jagunesid orgaanilise aine biolagundatavuse ja osakeste suuruse põhjal nelja põhirühma: S_s (kergesti lagunev), SBKHT (aeglaselt lagunev) S_I (biolagunematu, lahustunud kujul) ja X_I (biolagunematu, heljumina). Lämmastikuühendite jaotus toimus TN alusel nelja põhirühma: vaba, lahuses olev ammoniaak, nitrit ja nitraat, orgaaniline biolagunev ja orgaaniline biolagunematu lämmastik (lahustunud kujul ja heljumina).

Leitud tulemused sisestati modelleerimistarkvarasse SUMO, kus dimensioneeritud reoveepuhasti abil saadi ülevaade vajalikest puhastustingimustest erinevate reovete puhul. Lisaks oli soov võrrelda mõõtmise teel fraktsioneeritud olmereovett SUMO ja Saksamaa standardi ATV-DVWK-A 131E standartse olmereoveega.

Töö tulemusena selgusid kolme erineva päritoluga reovee KHT ja TN fraktsioonid, mille kaudu on iseloomustatav antud reovete biolagundatavus ja efektiivseks puhastusprotsessiks vajalikud tingimused.

Modelleerimine tõestas reovee põhjaliku analüüsimise olulisust. Kolme erineva päritoluga reovee fraktsioonide jaotus erines suurtes piirides, mida tuleks arvestada nii puhastusjaama dimensioneerimisel kui ka opereerimisel. Lisaks selgus Saksamaa standardi ja SUMO standartse olmereovee parameetrite ebasobivus Eesti olmereovee modelleerimiseks, sest saadud tulemused erinesid analüüsitud reovee tulemusest oluliselt.

Saadud fraktsioone kasutati SUMO mudeli täiendamiseks, mis jätab tuleviku ülesandeks kalibreerida mudelit reaalse reoveepuhasti opereerimistulemustega.

Summary

The objective for given work was to fractionate wastewater constituents through direct measurements to emphasize the differences between wastewaters originating from different sources and to also compare the results with the ones obtained using standard parameters. In order to evaluate the biodegradability of influent material three wastewaters with different origin were analyzed: domestic, from dairy industry and from heavy industry mixed with domestic wastewater.

Carbonaceous material fractionated through COD divided according to their biodegradability and particle size into four main groups: S_s (easily biodegradable), S_{BKHT} (slowly biodegradable), S_I (unbiodegradable, soluble), X_I (unbiodegradable, particulate). Nitrogenous material's division was based on TN and also formed four main groups: free saline ammonia, nitrite and nitrate, organic biodegradable and organic unbiodegradable nitrogen.

Obtained results were entered to wastewater process simulator called SUMO, where simulated wastewater treatment process provided an overview of needed treatment conditions for given wastewaters. One intention was to compare the results obtained from analyzed domestic wastewater with the results of SUMO built-in data and the characteristics of a standard domestic wastewater from German standard ATV-DVWK-A 131E.

As a result of this work the COD and TN fractions of three wastewaters were established which is helpful in characterizing the biodegradability of given wastewaters and provide important information about the conditions needed for the treatment process.

Modelling proved the importance of thorough wastewater analysis. Distribution of individual fractions among three different wastewaters differed in great extent which need to be acknowledged while planning and also operating a wastewater treatment plant. Furthermore, used German standard and SUMO domestic wastewater parameters proved unsuitable for evaluating Estonian domestic wastewater because of the relatively big differences in the results.

Fractions established through this work were used to modify SUMO which leaves it for the future to calibrate the model with the real results received from already functioning wastewater treatment plant.

Kasutatud kirjandus

- Alexandre V. M. F., Nascimento F. V., Cammarota M. C. (2016) Ammonia stripping, activated carbon adsorption and anaerobic biological oxidation as process combination for the treatment of oil shale wastewater. *Environmental Technology*, Vol. 37, no. 20, 2608-2616
- Choi Y. Y., Baek S. R., Kim J. I., Choi J. W., Hur J., Lee T. U., Park C. J., Lee B. J. (2017) Characteristics and biodegradability of wastewater organic matter in municipal wastewater treatment plants collecting domestic wastewater and industrial discharge. *Water*, Vol. 9, no. 409, 1-12
- Ciaciuch A., Gaca J., Lelewer K. (2017) Effect of the two-stage thermal disintegration and anaerobic digestion of sewage sludge on the COD fractions. *Polish Journal of Chemical Technology*. Vol. 19, no. 3, 130-135
- Department for Environment, Food and Rural Affairs. (2012) *Waste Water Treatment in the United Kingdom*. London
- Eckenfelder W. W. and Musterman J. L. (1995) *Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater*. A Technomic Publishing Company, Lancaster
- Environmental Protection Agency. (1997) *Waste Water Treatment Manuals. Primary, Secondary and Tertiary Treatment*. Wexford
- Gerardi, Michael H. (2006) *Wastewater Bacteria*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey
- Henze M., Gujer W., Mino T., Loosdrecht M. (2000) *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. IWA Publishing, London
- Horan, N. J. (1990) *Biological wastewater treatment systems : theory and operation*. John Wiley & Sons, New York
- Jeppsson, U. (1996) *Modelling Aspects of Wastewater Treatment Processes*. Lund Institute of Technology, ISBN 91-88934-00-4. Lund
- Liu D. H. F. and Liptak B. G. (2000) *Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, London p. 5.
- Mamais, D., Jenkins D. and Pitt P. (1993) A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Res.* Vol. 27, no. 1, 195-197

- Melcer, Henryk, et al. (2003) *Methods for Wastewater Characterization in Activated Sludge Modeling*. IWA Publishing, London
- Metcalf E., Tchobanoglous G. (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill Companies, New York
- Morley Donald A. (1979) *Mathematical Modelling in Water and Wastewater Treatment*. Applied Science Publishers Ltd., London
- Myszograj S., Pluciennik-Koropczuk E., Jakubaszek A., Swietek A. (2017) COD Fractions – methods of measurement and use in wastewater treatment technology. *Civil and Environmental Engineering Reports*, Vol. 24, no. 1, 195-206
- Pluciennik-Koropczuk E., Jakubaszek A., Myszograj S., Uszakiewicz S. (2017) COD Fractions in mechanical-biological wastewater treatment plant. *Civil and Environmental Engineering Reports*, Vol. 24, no. 1, 207-217
- Sadecka Z., Jedrczak A., Pluciennik-Koropczuk E., Myszograj S. and Suchowska-Kisielewicz M. (2013) COD Fractions in Sewage Flowing into Polish Sewage Treatment Plants. *Chemical & Biochemical Engineering*, Vol. 27, no. 2, 185-195
- Samer M. (2015) Biological and Chemical Wastewater Treatment Processes, In: *Wastewater Treatment Engineering*, part 1. InTech
- Schütze M. R., Butler D. and Beck, M. B. (2002) *Modelling, simulation and control of urban wastewater systems*. Springer, London
- Slavov A. K. General characteristics and treatment possibilities of dairy wastewater – a review. *Food Technology & Biotechnology*, Vol. 55, no. 1, 14-28
- Sperling M. and Chernicharo, C. A. L. (2005) *Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions*. IWA Publishing, London
- United Nations. (2003) *Waste-water Treatment Technologies: a General Review*. New York
- Wintle B. (2008) The Use of Activated Sludge Model No.3 to model an activated sludge unit at an industrial wastewater treatment facility. *Stillwater*
- Wu J., Yan G., Zhou G., Xu T. (2014) Wastewater COD biodegradability fractionated by simple physical-chemical analysis. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 258, 450-459

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____ Liisa Õunmaa _____,
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

_____ Reovee süvaanalüüs ja parameetrite määramine modelleerimiseks _____,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on _____ Taavo Tenno, Aimar Kivirüüt _____,
(*juhendaja nimi*)

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **30.05.2018**